

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2778405号

(45)発行日 平成10年(1998) 7月23日

(24)登録日 平成10年(1998) 5月8日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-79046

(22)出願日 平成5年(1993) 3月12日

(65)公開番号 特開平6-268259

(43)公開日 平成6年(1994) 9月22日

審査請求日 平成7年(1995)11月27日

早期審査対象出願

(73)特許権者 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜

化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊栖 康弘 (外1名)

審査官 吉野 三寛

(56)参考文献 特開 平4-242985 (J P, A)

特開 平3-218625 (J P, A)

特開 平3-252177 (J P, A)

JAN. J. APPL. PHYS, V

OL. 32 (1993), PP. L8-L

11, PART 2

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドーピングされたp型 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し、 x は $0 < x < 0.5$) クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドーピングされたp型 GaN コンタクト層を具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層の膜厚は10オングストローム以上、 $0.2\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記p型 GaN コンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、 $0.5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導

体発光素子。

【請求項4】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型 $Ga_{1-y}Al_yN$ クラッド層 (但し、 y は $0 < y < 1$) と、n型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層 (但し、 z は $0 < z < 1$) とが順に積層されており、そのn型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層の上に、前記p型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧 (Vf) が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】GaN、GaAlN、InGaN、InAlGa_{1-x}Al_xN等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95 eV～6 eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーパした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】MIS構造の発光素子は、一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特開平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を400℃以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

【0004】p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子として、例えば特開平4-242985号公報において、ダブルヘテロ構造のレーザ素子が提案されており、また特開平4-209577号公報ではInGaAlNを発光層とするダブルヘテロ構造の発光ダイオードが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】p-n接合の半導体発光素子は、ホモ構造よりもダブルヘテロ構造の方が発光出力が大きく、またレーザ素子は少なくともヘテロ構造でなければ実現できないことは知られている。しかしながら、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現した場合、用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の種類、組成比等の要因により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が著しく異なってくるので発光出力に大きな差が現れる。極端な場合には全く発光を示さない素子ができてしまうのが現実である。しかも、実際に電極を設けて素子構造とした場合、窒化ガリウム系化合物半導体のp型結晶と、そのp型結晶に形成する電極とがオーミック接触していないため、定められた順方向電流に対し、順方向電圧(V_f)が高くなり、発光効率が低下するという問題がある。このため、未だ窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、ヘテロ構造の発光ダイオードは製品化されておらず、レーザ素子に至っては発振さえしていないのが実状である。

【0006】従って、本発明の第1の目的は、p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりV_fを低下させ、発光効率を向上させることにある。また、第2の目的はその窒化ガリウム系化合物半導体を用いて、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素

子の発光出力を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】我々は、特定のp型窒化ガリウム系化合物半導体の上に積層したp型窒化ガリウムに電極を形成することにより、電極とp型窒化ガリウム層とのオーミック接触が得られ、発光効率が向上することを新たに見いだした。さらにそのp型窒化ガリウム系化合物半導体層を用いた発光素子を特定のダブルヘテロ構造とし、ダブルヘテロ構造を構成する窒化ガリウム系化合物半導体の種類を限定することにより、最も結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を積層した素子が得られ、発光出力が向上することを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドーパされたp型Ga_{1-x}Al_xN(但し、Xは0<X<0.5)クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドーパされたp型GaNコンタクト層を具備することを特徴とし、さらに特定のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型Ga_{1-y}Al_yNクラッド層(但し、Yは0<Y<1)と、n型In_zGa_{1-z}N活性層(但し、Zは0<Z<1)と、前記p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層と、前記p型GaNコンタクト層とが積層されていることを特徴とする。

【0008】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。下から順に、基板1の上に、バッファ層2と、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3と、n型Ga_{1-y}Al_yNクラッド層4(0<Y<1)と、n型In_zGa_{1-z}N(0<Z<1)活性層5と、Mgドーパp型Ga_{1-x}Al_xN(0<X<0.5)クラッド層6と、Mgドーパp型GaNコンタクト層7とが順に積層された構造を有する。なお、8はMgドーパp型GaNコンタクト層7に設けられた電極、9はn型窒化ガリウム系化合物半導体層3に設けられた電極である。基板1にはサファイア、ZnO、SiC、Si等が使用される。バッファ層2にはAlN、GaN、GaAlN等が使用される。

【0009】前記、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3の種類は特に限定するものなく、GaN、GaAlN、InGa_{1-x}Al_xN、InAlGa_{1-x}Al_xN等、ノンドーパ(無添加)の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドーパの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えばSi、Ge、Te、Se等のn型ドーパントをドーパしてn型特性を示すように成長した層を用いることができる。

【0010】次に、n型Ga_{1-y}Al_yNクラッド層4は、その組成をInを含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、n型Ga_{1-y}Al_yNクラッド層4に新たにインジウムを含有させると、クラッド層4の結晶性が悪くなり、発光出力が低

下するからである。また、 n 型 $Ga_{1-y}Al_yN$ クラッド層の y 値を $0 < y < 1$ の範囲とすることにより、 n 型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができる。さらに好ましくは、 y 値を 0.5 以下とすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよい n 型クラッド層4が得られる。 n 型 $Ga_{1-y}Al_yN$ クラッド層4には、前記したように、 n ドーパントの $Ga_{1-y}Al_yN$ 、または n 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $Ga_{1-y}Al_yN$ を用いることができる。

【0011】次に、 n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層5は、その組成を Al を含まない三元混晶の窒化インジウムガリウムとする必要がある。なぜなら、活性層は発光層であり、この発光層に Al を含有させると深い単位の発光が現れ、 $InGaN$ のバンド間発光を阻害する傾向にあるため、活性層として使用することは好ましくない。 n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層5は、その z 値を $0 < z < 1$ の範囲とすることにより、発光波長を紫色から赤色にまで変換させることができるため、非常に有利である。 n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層は、前記したように、 n ドーパントの $In_zGa_{1-z}N$ 層、または n 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $In_zGa_{1-z}N$ 層が使用できる。また、発光中心として Mg 、 Zn 、 Cd 、 Be 、 Ca 等の p 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $In_zGa_{1-z}N$ 層を使用することもできる。さらに n 型ドーパント、および p 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $In_zGa_{1-z}N$ 層も使用できる。これらのドーパントをドーピングして n 型とすることにより、発光色の色純度をよくし、発光出力を向上させることができる。

【0012】次に、 Mg ドーピング p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層6は、 n 型 $Ga_{1-y}Al_yN$ クラッド層4と同じく、その組成を In を含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、前記したようにインジウムを含有させることにより、 p 型クラッド層6の結晶性が悪くなり、 p 型特性を示しにくくなるからである。また、 p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層6の x 値は $0 < x < 0.5$ の範囲にする必要がある。 0 より大きくすることにより、 p 型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができ、 0.5 より小さくすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよい p 型クラッド層6が得られる。逆に 0.5 以上であると、 p 型クラッド層6の上に積層する p 型 GaN コンタクト層7の結晶性が悪くなり、コンタクト層7と電極8とのオーミック接触が得られないため、 0.5 未満を限定値とした。またさらに、この Mg ドーピング p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層6の膜厚は、 10 オングストローム以上、 $0.2 \mu m$ 以下の範囲とすることが好ましい。 10 オングストロームより薄いと、その下に積層する n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層5と電氣的に短絡しやすくなり、クラッド層として作用しにくい。逆に $0.2 \mu m$ よりも厚い

と結晶にクラックが入りやすくなり結晶性が悪くなる傾向にある。さらに、この p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層において、重要なことは p 型ドーパントを Mg として、この Mg により p 型特性を得ていることである。この Mg のかわりに他の p 型ドーパント、例えば Zn 、 Cd 、 Be 、 Ca 等の p 型ドーパントをドーピングすると p 型特性が得られにくくなり、発光出力が低下する傾向にある。

【0013】次に、 Mg ドーピング p 型 GaN コンタクト層7は、その組成を In 、 Al を含まない二元混晶の窒化ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、アルミニウムを含有させることにより、電極8とオーミック接触が得られにくくなり、発光効率が低下するからである。特に、その p 型 GaN コンタクト層の膜厚は 10 オングストローム以上、 $0.5 \mu m$ 以下に調整することが好ましい。 10 オングストロームよりも薄いと、 p 型 $GaAlN$ クラッド層6と電氣的に短絡しやすくなり、コンタクト層として作用しにくい。また、三元混晶の $GaAlN$ クラッド層6の上に、組成の異なる二元混晶の GaN コンタクト層を積層するため、逆にその膜厚を $0.5 \mu m$ よりも厚くすると、結晶間のミスフィットによる格子欠陥が GaN コンタクト層7中に発生しやすく、結晶性が低下する傾向にある。なお、コンタクト層7の膜厚は薄いほど V_f を低下させ発光効率を向上させることができる。また、この p 型 GaN コンタクト層7の p 型ドーパントは Mg である必要がある。 Mg のかわりに他の p 型ドーパントをドーピングすると p 型特性が得られにくくなる傾向にあり、またオーミック接触が得られにくい傾向にある。

【0014】また、 p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層6、 p 型 GaN 層をさらに低抵抗化する手段として、上記した特願平3-357046号に開示する $400^\circ C$ 以上のアニーリング処理を行ってもよい。アニーリングを行うと p 型クラッド層、および p 型コンタクト層、両方が低抵抗化し、発光出力をより向上させることができる。

【0015】

【作用】 $p-n$ 接合を用いたダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、 Mg ドーピング p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層6の上に、 Mg ドーピング p 型 GaN コンタクト層7を形成し、その GaN コンタクト層の上に電極8を形成することによりオーミック接触が得られ、発光効率が向上する。詳しい原理は不明であるが、我々がそれらの層のホールキャリア濃度を測定した結果、 p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層はおよそ $10^{16}/cm^3$ であり、 p 型 GaN 層はおよそ $10^{17}/cm^3$ と一桁高かった。つまり、ホールキャリア濃度の大きい層の方に電極を形成する方がオーミック接触が得られやすいのではないかと推察する。また、 p 型 $GaAlN$ クラッド層6の上に組成の異なる p 型 GaN コンタクト層7を形成することにより、 p 型 GaN 層にミスフィットによる格子欠陥が生じやすくなり、結晶性が低下する。ミスフィット

を少なくするには、p型GaAlNクラッド層6のAl混晶比は少ない方がよい。従って、p型Ga_{0.86}Al_{0.14}Nコンタクト層7の結晶性がよく、電極8とオーミックコンタクトが得られる限界値、即ち、X値0.5未満を限定値とした。

【0016】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa_{0.86}Al_{0.14}Nバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0018】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーブしたn型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層3を4μm成長させる。

【0019】n型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層3成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、原料ガスとしてTMGとTMA（トリメチルアルミニウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型クラッド層4としてSiドーブGa_{0.86}Al_{0.14}N層を0.15μm成長させる。

【0020】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型活性層5としてSiドーブIn_{0.01}Ga_{0.99}N層を100オングストローム成長させる。

【0021】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、p型クラッド層6として、Mgをドーブしたp型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層を0.15μm成長させる。

【0022】次に、TMAのみ止めて、p型コンタクト層7として、Mgドーブp型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層を0.4μm成長させる。

【0023】成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、p型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層、p型Ga_{0.86}Al_{0.14}Nコンタクト層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られたウエハを図1に示すようにエッチングして、n型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層3を露出させ、p型Ga_{0.86}Al_{0.14}Nコンタクト層7にはAuよりなる電極8、n型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層3にはAlよりなる電極9を設け、5

00℃で再度アニーリングを行い電極と窒化ガリウム系化合物半導体とをなじませる。後は、常法に従い500μm角のチップにカットした後、発光ダイオードとしたところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは5V、発光波長370nmで発光出力は700μW、発光効率0.7%と優れた特性を示した。

【0025】【実施例2】実施例1において、Mgドーブp型Ga_{0.86}Al_{0.14}Nコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0026】【実施例2】実施例1において、p型Mgドーブp型Ga_{0.86}Al_{0.14}Nコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0027】【実施例3】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa_{0.55}Al_{0.45}Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは6Vとオーミック接触が得られているほぼ限界値を示し、発光波長は同一で、発光出力は400μW、発光効率0.2%であった。

【0028】【実施例4】実施例1において、n型クラッド層4を成長しない他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは5Vであったが、発光出力は200μW、発光効率0.2%であった。

【0029】【比較例1】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa_{0.5}Al_{0.5}Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは30Vにまで上昇しオーミック接触は得られていないことが確認された。なお、この素子はV_fが大きいので、すぐに発光しなくなった。

【0030】【比較例2】実施例1において、p型コンタクト層7を形成せず、p型クラッド層6に直接電極を形成する他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは30Vにまで上昇し、オーミック接触が得られていないため、比較例1と同様にすぐに発光しなくなった。

【0031】【比較例3】実施例1において、p型クラッド層6を成長する際、原料ガスに新たにTMIを加え、キャリアガスを窒素に切り替え、成長温度を800℃にしてMgドーブp型In_{0.01}Ga_{0.99}Al_{0.14}Nクラッド層を成長させる他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mA流すとすぐに発光しなくなった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、 p 型 $GaAlN$ クラッド層の上に、コンタクト層として p 型 GaN 層を具備しているため、 V_f が低く発光効率に優れた素子とすることができる。しかも p 型 $GaAlN$ 層の Al 混晶比を限定することにより結晶性に優れた前記 p 型クラッド層、前記 p 型コンタクト層を得ることができ、 V_f 低下に大きく寄与している。

【0033】さらに、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層、 n 型 $GaAlN$ クラッド層、 n 型 $InGaIn$ 層を積層し、前記 p 型 $GaAlN$ クラッド層、前記 p 型 GaN コンタクト層を積層することにより発光出力、発光効率に優れた発光素子を実現でき、るため、未だ実現されていないレーザー素子の構造のヒントとして、その産業上

の利用価値は大きい。

【0034】

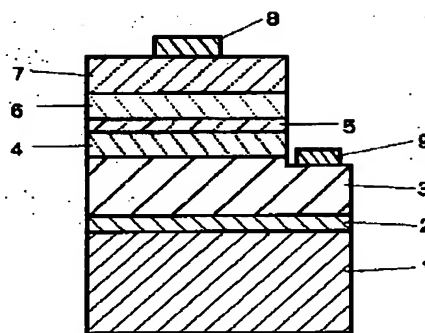
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 GaN バッファ層
- 3 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層
- 4 n 型 $Ga_{1-y}Al_yN$ クラッド層
- 5 n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層
- 6 p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層
- 7 p 型 GaN コンタクト層
- 8、9 電極

【図1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶; DB名)

H01L 33/00

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-268259

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

H 0 1 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

C 7376-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-79046

(22)出願日

平成 5 年(1993) 3 月12日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

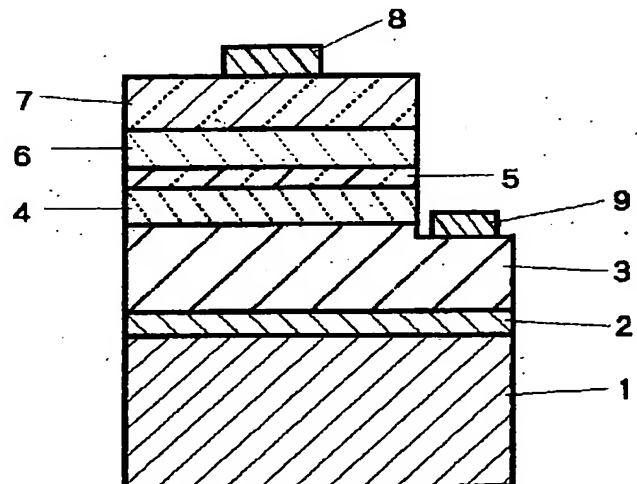
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 p 型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することにより V f を低下させ、発光効率を向上させるとともに、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素子の発光出力を向上させる。

【構成】 p-n 接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、M g がドーブされた p 型 $G a_{1-x} A l_x N$ (但し、 x は $0 < x < 0.5$) クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、M g がドーブされた p 型 $G a N$ コンタクト層を具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $p-n$ 接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、 Mg がドーピングされた p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ （但し、 x は $0 < x < 0.5$ ）クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、 Mg がドーピングされた p 型 GaN コンタクト層を具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記 p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層の膜厚は 10 オングストローム以上、 $0.2\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記 p 型 GaN コンタクト層の膜厚は 10 オングストローム以上、 $0.5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、 n 型 $Ga_{1-y}Al_yN$ クラッド層（但し、 y は $0 < y < 1$ ）と、 n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層（但し、 z は $0 < z < 1$ ）とが順に積層されており、その n 型 $In_zGa_{1-z}N$ 活性層の上に、前記 p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ クラッド層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧（ V_f ）が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN 、 $GaAlN$ 、 $InGaN$ 、 $InAlGaN$ 等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが $1.95eV \sim 6eV$ まで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、 p 型ドーパントをドーピングした高抵抗な i 型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆる MIS 構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】 MIS 構造の発光素子は、一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗な i 型を低抵抗な p 型とし、発光出力を向上させた $p-n$ 接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、 i 型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特願平3-357046号で i 型窒化ガリウム系化合物半導体層を $400^\circ C$ 以上でアニーリングすることにより低抵抗な p 型とする技術を提案した。

【0004】 $p-n$ 接合の窒化ガリウム系化合物半導体

を利用した発光素子として、例えば特開平4-242985号公報において、ダブルヘテロ構造のレーザ素子が提案されており、また特開平4-209577号公報では $InGaAlN$ を発光層とするダブルヘテロ構造の発光ダイオードが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 $p-n$ 接合の半導体発光素子は、ホモ構造よりもダブルヘテロ構造の方が発光出力が大きく、またレーザ素子は少なくともヘテロ構造でなければ実現できないことは知られている。しかしながら、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現した場合、用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の種類、組成比等の要因により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が著しく異なってくるので発光出力に大きな差が現れる。極端な場合には全く発光を示さない素子ができてしまうのが現実である。しかも、実際に電極を設けて素子構造とした場合、窒化ガリウム系化合物半導体の p 型結晶と、その p 型結晶に形成する電極とがオーミック接触していないため、定められた順方向電流に対し、順方向電圧（ V_f ）が高くなり、発光効率が低下するという問題がある。このため、未だ窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、ヘテロ構造の発光ダイオードは製品化されておらず、レーザ素子に至っては発振さえしていないのが実状である。

【0006】 従って、本発明の第1の目的は、 p 型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することにより V_f を低下させ、発光効率を向上させることにある。また、第2の目的はその窒化ガリウム系化合物半導体を用いて、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素子の発光出力を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 我々は、特定の p 型窒化ガリウム系化合物半導体の上に積層した p 型窒化ガリウムに電極を形成することにより、電極と p 型窒化ガリウム層とのオーミック接触が得られ、発光効率が向上することを新たに見いだした。さらにその p 型窒化ガリウム系化合物半導体層を用いた発光素子を特定のダブルヘテロ構造とし、ダブルヘテロ構造を構成する窒化ガリウム系化合物半導体の種類を限定することにより、最も結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を積層した素子が得られ、発光出力が向上することを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、 $p-n$ 接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、 Mg がドーピングされた p 型 $Ga_{1-x}Al_xN$ （但し、 x は $0 < x < 0.5$ ）クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、 Mg がドーピングされた p 型 GaN コンタクト層を具備することを特徴とし、さらに特定のダブルヘテロ構造の発光素子は、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、 n 型 Ga_{1-y}

Al_YN クラッド層（但し、 Y は $0 < Y < 1$ ）と、 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層（但し、 Z は $0 < Z < 1$ ）と、前記 p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層と、前記 p 型 GaN コンタクト層とが積層されていることを特徴とする。

【0008】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。下から順に、基板1の上に、バッファ層2と、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層3と、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4（ $0 < Y < 1$ ）と、 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ （ $0 < Z < 1$ ）活性層5と、 Mg ドーパ p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ （ $0 < X < 0.5$ ）クラッド層6と、 Mg ドーパ p 型 GaN コンタクト層7とが順に積層された構造を有する。なお、8は Mg ドーパ p 型 GaN コンタクト層7に設けられた電極、9は n 型窒化ガリウム系化合物半導体層3に設けられた電極である。基板1にはサファイア、 ZnO 、 SiC 、 Si 等が使用される。バッファ層2には AlN 、 GaN 、 GaAlN 等が使用される。

【0009】前記、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層3の種類は特に限定するものなく、 GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGaN 等、ノンドープ（無添加）の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えば Si 、 Ge 、 Te 、 Se 等の n 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した層を用いることができる。

【0010】次に、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4は、その組成を In を含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4に新たにインジウムを含有させると、クラッド層4の結晶性が悪くなり、発光出力が低下するからである。また、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層の Y 値を $0 < Y < 1$ の範囲とすることにより、 n 型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができる。さらに好ましくは、 Y 値を 0.5 以下とすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよい n 型クラッド層4が得られる。 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4には、前記したように、ノンドープの $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ 、または n 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ を用いることができる。

【0011】次に、 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層5は、その組成を Al を含まない三元混晶の窒化インジウムガリウムとする必要がある。なぜなら、活性層は発光層であり、この発光層に Al を含有させると深い単位の発光が現れ、 InGaN のバンド間発光を阻害する傾向にあるため、活性層として使用することは好ましくない。 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層5は、その Z 値を $0 < Z < 1$ の範囲にすることにより、発光波長を紫色から赤色にまで変換させることができるため、非常に有利である。 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層は、前記したように、ノンドープの $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層、または n 型ドーパントをドーピングして n

型特性を示すように成長した $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層が使用できる。また、発光中心として Mg 、 Zn 、 Cd 、 Be 、 Ca 等の p 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層を使用することもできる。さらに n 型ドーパント、および p 型ドーパントをドーピングして n 型特性を示すように成長した $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層も使用できる。これらのドーパントをドーピングして n 型とすることにより、発光色の色純度をよくし、発光出力を向上させることができる。

【0012】次に、 Mg ドーパ p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層6は、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4と同じく、その組成を In を含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、前記したようにインジウムを含有させることにより、 p 型クラッド層6の結晶性が悪くなり、 p 型特性を示しにくくなるからである。また、 p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層6の X 値は $0 < X < 0.5$ の範囲にする必要がある。 0 より大きくすることにより、 p 型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができ、 0.5 より小さくすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよい p 型クラッド層6が得られる。逆に 0.5 以上であると、 p 型クラッド層6の上に積層する p 型 GaN コンタクト層7の結晶性が悪くなり、コンタクト層7と電極8とのオーミック接触が得られないため、 0.5 未満を限定値とした。またさらに、この Mg ドーパ p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層6の膜厚は、 10 オングストローム以上、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることが好ましい。 10 オングストロームより薄いと、その下に積層する n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層5と電氣的に短絡しやすくなり、クラッド層として作用しにくい。逆に $0.2\mu\text{m}$ よりも厚いと結晶にクラックが入りやすくなり結晶性が悪くなる傾向にある。さらに、この p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層において、重要なことは p 型ドーパントを Mg として、この Mg により p 型特性を得ていることである。この Mg のかわりに他の p 型ドーパント、例えば Zn 、 Cd 、 Be 、 Ca 等の p 型ドーパントをドーピングすると p 型特性が得られにくくなり、発光出力が低下する傾向にある。

【0013】次に、 Mg ドーパ p 型 GaN コンタクト層7は、その組成を In 、 Al を含まない二元混晶の窒化ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、アルミニウムを含有させることにより、電極8とオーミック接触が得られにくくなり、発光効率が低下するからである。特に、その p 型 GaN コンタクト層の膜厚は 10 オングストローム以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下に調整することが好ましい。 10 オングストロームよりも薄いと、 p 型 GaAlN クラッド層6と電氣的に短絡しやすくなり、コンタクト層として作用しにくい。また、三元混晶の GaAlN クラッド層6の上に、組成の異なる二元混晶の GaN コンタクト層を積層するため、逆にその膜厚を $0.5\mu\text{m}$ よりも厚くすると、結晶間のミスフィットに

よる格子欠陥がGa_{1-x}Al_xNクラッド層7中に発生しやすく、結晶性が低下する傾向にある。なお、コンタクト層7の膜厚は薄いほどV_fを低下させ発光効率を向上させることができる。また、このp型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層7のp型ドーパントはMgである必要がある。Mgのかわりに他のp型ドーパントをドーブするとp型特性が得られにくくなる傾向にあり、またオーミック接触が得られにくい傾向にある。

【0014】また、p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6、p型Ga_{1-x}Al_xN層をさらに低抵抗化する手段として、上記した特願平3-357046号に開示する400℃以上のアニーリング処理を行ってもよい。アニーリングを行うとp型クラッド層、およびp型コンタクト層、両方が低抵抗化し、発光出力をより向上させることができる。

【0015】

【作用】p-n接合を用いたダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6の上に、Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7を形成し、そのGa_{1-x}Al_xNコンタクト層の上に電極8を形成することによりオーミック接触が得られ、発光効率が向上する。詳しい原理は不明であるが、我々がそれらの層のホールキャリア濃度を測定した結果、p型Ga_{1-x}Al_xN層はおおよそ10¹⁶/cm³であり、p型Ga_{1-x}Al_xN層はおおよそ10¹⁷/cm³と一桁高かった。つまり、ホールキャリア濃度の大きい層の方に電極を形成する方がオーミック接触が得られやすいのではないかと推察する。また、p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6の上に組成の異なるp型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7を形成することにより、p型Ga_{1-x}Al_xN層にミスフィットによる格子欠陥が生じやすくなり、結晶性が低下する。ミスフィットを少なくするには、p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6のAl混晶比は少ない方がよい。従って、p型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7の結晶性がよく、電極8とオーミックコンタクトが得られる限界値、即ち、X値0.5未満を限定値とした。

【0016】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】[実施例1] サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa_{1-x}Al_xNバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0018】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーブしたn型Ga

a_{1-x}N層3を4μm成長させる。

【0019】n型Ga_{1-x}N層3成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、原料ガスとしてTMGとTMA（トリメチルアルミニウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型クラッド層4としてSiドーブGa_{0.86}Al_{0.14}N層を0.15μm成長させる。

【0020】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型活性層5としてSiドーブIn_{0.01}Ga_{0.99}N層を100オングストローム成長させる。

【0021】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、p型クラッド層6として、Mgをドーブしたp型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層を0.15μm成長させる。

【0022】次に、TMAのみ止めて、p型コンタクト層7として、Mgドーブp型Ga_{1-x}N層を0.4μm成長させる。

【0023】成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、p型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層、p型Ga_{1-x}Nコンタクト層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られたウェハーを図1に示すようにエッチングして、n型Ga_{1-x}N層3を露出させ、p型Ga_{1-x}Nコンタクト層7にはAuよりなる電極8、n型Ga_{1-x}N層3にはAlよりなる電極9を設け、500℃で再度アニーリングを行い電極と窒化ガリウム系化合物半導体とをなじませる。後は、常法に従い500μm角のチップにカットした後、発光ダイオードとしたところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは5V、発光波長370nmで発光出力は70.0μW、発光効率0.7%と優れた特性を示した。

【0025】[実施例2] 実施例1において、Mgドーブp型Ga_{1-x}Nコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0026】[実施例2] 実施例1において、p型Mgドーブp型Ga_{1-x}Nコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0027】[実施例3] 実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa

0.55A 10.45Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは6Vとオーミック接触が得られているほぼ限界値を示し、発光波長は同一で、発光出力は400μW、発光効率0.2%であった。

【0028】[実施例4] 実施例1において、n型クラッド層4を成長しない他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは5Vであったが、発光出力は200μW、発光効率0.2%であった。

【0029】[比較例1] 実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa0.5A10.5Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは30Vにまで上昇しオーミック接触は得られていないことが確認された。なお、この素子はVfが大きいため、すぐに発光しなくなった。

【0030】[比較例2] 実施例1において、p型コンタクト層7を形成せず、p型クラッド層6に直接電極を形成する他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは30Vにまで上昇し、オーミック接触が得られていないため、比較例1と同様にすぐに発光しなくなった。

【0031】[比較例3] 実施例1において、p型クラッド層6を成長する際、原料ガスに新たにTMIを加え、キャリアガスを窒素に切り替え、成長温度を800℃にしてMgドープp型In0.01A10.14Ga0.85Nクラッド層を成長させる他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mA流すとすぐに発光しなくなった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p型GaAlNクラッド層の上に、コンタクト層としてp型GaN層を具備しているため、Vfが低く発光効率に優れた素子とすることができる。しかもp型GaAlN層のAl混晶比を限定することにより結晶性に優れた前記p型クラッド層、前記p型コンタクト層を得ることができ、Vf低下に大きく寄与している。

【0033】さらに、n型窒化ガリウム系化合物半導体層、n型GaAlNクラッド層、n型InGaIn層を積層し、前記p型GaAlNクラッド層、前記p型GaNコンタクト層を積層することにより発光出力、発光効率に優れた発光素子を実現でき、るため、未だ実現されていないレーザー素子の構造のヒントとして、その産業上の利用価値は大きい。

【0034】

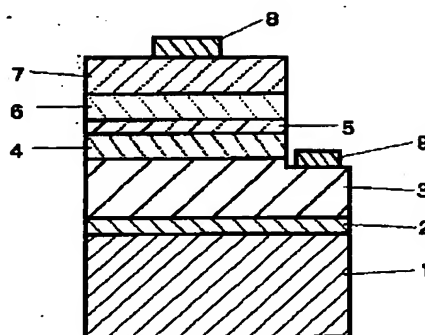
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 GaNバッファ層
- 3 n型窒化ガリウム系化合物半導体層
- 4 n型Ga_{1-y}Al_yNクラッド層
- 5 n型In_zGa_{1-z}N活性層
- 6 p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層
- 7 p型GaNコンタクト層
- 8、9 電極

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-268259

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01S 3/18

(21)Application number : 05-079046

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

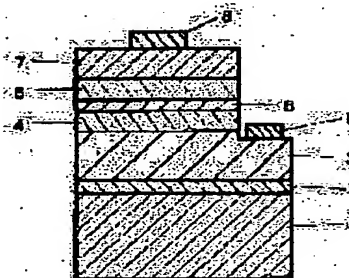
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

(54) GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable a gallium nitride compound semiconductor light emitting element to be lessened in forward potential and improved in emission efficiency by a method wherein a P-type GaN contact layer is formed on a specific Mg-doped clad layer.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 is grown on a sapphire substrate 1, and then an Si-doped N-type GaN layer 3 is made to grow thereon. Thereafter, an Si-doped Ga_{0.86}Al_{0.14}N layer is grown as an N-type clad layer 4, and furthermore an Si-doped In_{0.01}Ga_{0.99}N layer is grown as an N-type active layer 5. Then, an Mg-doped P-type GaN layer is grown as a P-type contact layer 6. Thereafter, the substrate 1 is taken out of a reaction oven and annealed to lessen a P-type GaAl layer 6 and a P-type GaN contact layer 7 in resistance. The wafer obtained as above is etched to make the N-type GaN layer 3 exposed, an Au electrode 8 is provided to the P-type GaN contact layer 7, an Al electrode 9 is provided onto the N-type GaN layer 3, and then the wafer is annealed again and then cut into chips.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2778405

[Date of registration]

08.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)